

10/540002

JC20 Rec'd PCT/PTO 21 JUN 2005

DOCKET NO.: 271117US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Naruyasu ISHIBASHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/16807

INTERNATIONAL FILING DATE: December 25, 2003

FOR: HIGH DISPERSIBLE HYDROPHOBIC FINE SILICA POWDER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

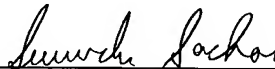
COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-379842

DAY/MONTH/YEAR
27 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/16807.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/16807

25.12.03

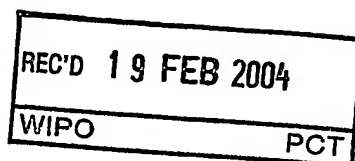
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-379842
[ST. 10/C]: [JP2002-379842]

出願人
Applicant(s): 日本アエロジル株式会社

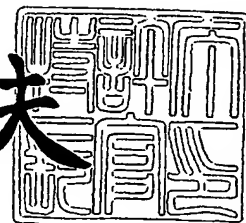


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 MAJ0137

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09C 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内内

【氏名】 石橋 成泰

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 斉藤 力雄

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 柴崎 武義

【特許出願人】

【識別番号】 390018740

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 3 番 1 号

【氏名又は名称】 日本アエロジル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088719

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【連絡先】 0 3 - 5 6 1 4 - 8 0 6 1

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806009

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分散性疎水性シリカ微粉末とその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 疎水化された微細なシリカ粉体であって、疎水化度が 50% 以上、鉄粉に対する摩擦帯電量が $-500 \mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が 15% 以下であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末。

【請求項 2】 5% アルコール分散液の透過率が 40% 以上である請求項 1 の高分散性疎水性シリカ微粉末。

【請求項 3】 BET 比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって、残存塩酸量が 100 ppm 以下の気相法で合成された微細なシリカ粉体を疎水化してなる請求項 1 または 2 の高分散性疎水性シリカ微粉末。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であって、疎水化处理の際に、流動床型反応槽内で揮発性の有機珪素化合物からなる疎水化剤がガス状でシリカ微粉末と混合され、その混合時のガス流速が 5.0 cm/sec 以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であって、疎水化处理の際に、流動床型反応槽内のガス流動速度が 3.0 cm/sec 以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分散性疎水性シリカ微粉末とその製造方法に関する。本発明の高分散性疎水性シリカ微粉末は、接着剤や塗料などの樹脂の粘度調整用充填剤、または天然ゴムや合成ゴムおよびエンジニアプラスチックなどの補強性充填剤、またはポリエチレンやポリエステルなどのフィルムのブロッキング防止用の充填剤または電子写真用トナーや粉体塗料などの流動性改善剤として好適である。

【0002】

【従来の技術】

シリカ粉末は、その用途に応じてシランカップリング剤やポリマーなど表面改質処理剤により表面改質され、その粉末表面の水酸基を化学的に変換することによって多機能な特性を付与することが知られている。例えば、粉末表面の水酸基によって通常は親水性を示すシリカ粉末を適当なカップリング剤やポリマーを用いて疎水性に変換することが行われている。具体的には、有機ハロシランで疎水化処理された疎水性シリカが従来から公知であり、例えば西独特許第63784号明細書にも記載されている。

【0003】

疎水化されたシリカ微粉末は樹脂の充填剤や補強材、あるいは樹脂粉末の流動化剤などに用いられる。この疎水化処理によって、シリカ微粉末を樹脂、例えばシリコーン樹脂やエポキシ樹脂などに添加する場合にその分散性を向上し、また硬化物の機械強度を向上することができる。さらに、樹脂粉末の流動性を向上させることや水分の吸着を妨げるなどの効果が得られる。特に比表面積の大きい微細なシリカ粉末は平均一次粒子径が小さいことから、樹脂粉末の流動性の向上に効果的であり、また樹脂やゴム、プラスチックの充填剤として高い補強効果が得られることが知られている。また透明な樹脂などの場合は、その透明性においても高い透過率を示すことが知られている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

従来の疎水性シリカ粉末は、比表面積が比較的小さく、具体的には $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものは均質な疎水性を有するものが得られるが、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積を有する微細なシリカ粉末を疎水化処理したものは概ね疎水化度および処理の均一性が低いと云う問題がある。この場合、処理効果を高めるために疎水化剤の処理量を増加しても、高比表面積のシリカ微粉末は凝集が強いために均質な疎水性シリカ粉末を得ることができない。そこで、流動槽内のガス速度を $1.4 \sim 3.0\text{ cm/sec}$ の範囲に制限して流動状態とシリカの飛散を抑え、処理度を低下させずに処理剤量を少なくすることが提案されている（特開2001-261327）。しかし、このシリカ粉末は比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものであり、本発明が

問題にする微細な高比表面積のシリカ微粉末ではない。

【0005】

また、処理効率を高めるために反応温度などを上げると、処理剤あるいはシリカ粉末表面の有機基が分解する問題がある。シリカ粉末表面の有機基が分解されると、単に疎水性に悪影響するだけでなく疎水性シリカ粉末の特性に大きな影響を与える。例えば、摩擦帯電量は鉄粉との表面接触によって得られるが、粉末表面の有機基が分解すると目的の摩擦帯電性を得ることが出来ない。また粉末表面の有機基が分解すると、生成した炭素によってシリカ微粉末が黄ばみなどに着色することがある。このような着色はシリコン樹脂やアクリル樹脂などにシリカ粉末を添加したときに外観を損ねる。さらに生成した炭素の導電性のためにシリカ粉末の帯電性が低下する。従って、トナーや粉体塗料などの外添剤として用いる場合には電氣的な特性(帯電性)を損ねることになる。

【0006】

一方、反応温度を高くせずに反応時間すなわち滞留時間を長くすると生産性が低下する。また、流動床型反応槽を用いた場合には、滞留時間を長くするとシリカ粉末が凝集し易く、分散性が低下して摩擦帯電量にも悪影響を及ぼす。さらに分散性が低下するために、樹脂に混練した際の透明性も損なうこととなる。

【0007】

本発明は、このような微細なシリカ粉末の疎水化処理における上記問題を解決したものであり、高比表面積を有する微細な粉末でありながら分散性に優れた疎水性シリカ微粉末を提供する。

【0008】

【課題を解決する手段】

本発明は以下の構成からなる高分酸性疎水性シリカ微粉末とその製造方法に関する。

(1) 疎水化された微細なシリカ粉体であって、疎水化度が50%以上、鉄粉に対する摩擦帯電量が $-500\mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末。

(2) 5%アルコール分散液の透過率が40%以上である上記(1)の高分散性疎

水性シリカ微粉末。

(3) BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって、残存塩酸量が 100 ppm 以下の気相法で合成された微細なシリカ粉体を疎水化してなる上記(1)または(2)の高分散性疎水性シリカ微粉末。

(5) 上記(1)～(3)の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であって、疎水化处理の際に、流動床型反応槽内で揮発性の有機珪素化合物からなる疎水化剤がガス状でシリカ微粉末と混合され、その混合時のガス流速が 5.0 cm/sec 以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

(6) 上記(1)～(3)の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であって、疎水化处理の際に、流動床型反応槽内のガス流動速度が 3.0 cm/sec 以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

【0009】

本発明のシリカ微粉末は、疎水化された微細なシリカ粉体であって、疎水化度が 50% 以上、鉄粉に対する摩擦帯電量が $-500\text{ }\mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が 15% 以下であり、 5% アルコール分散液の透過率が 40% 以上である高分散性の疎水性シリカ微粉末である。

【0010】

本発明の上記シリカ微粉末は気相法または乾式法で合成された微細なシリカ粉体を原料として得ることができる。この原料のシリカ粉末はBET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な粉末を用いることができる。例えば、ケイ素ハロゲン化合物の火炎加水分解により生成された比表面積が窒素吸着法(BET法)で $400\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のいわゆるヒュームドシリカ(商品名: AEROSIL200、300、380、380S、日本7エロシル社製品)が用いられる。

【0011】

本発明のシリカ微粉末には残存塩酸量が 100 ppm 以下に脱塩酸されたものが用いられる。残留塩酸濃度がこれより高いシリカ微粉末を使用すると粉末表面に吸着されている塩酸によって、有機珪素化合物の疎水化剤と混合した際に、有機珪素化合物の吸着効率が低く、結果的には処理度を低下させてしまう。比表面積

が低いシリカ微粉末ではこの影響が少ないが、高比表面積のシリカ微粉末ではこの影響が大きい。

【0012】

本発明のシリカ微粉末の疎水化処理に用いる有機珪素化合物は揮発性のものであれば良い。有機ハロシラン、有機シロキサンなどを用いることができる。このうちシリカに対する反応性の観点より、有機ハロシランでは一般的なジメチルジクロロシランが安価であり好適である。また有機シロキサンの場合には一般的なオクタメチルシクロテトラシロキサンなどが一般的である。

【0013】

疎水化処理の反応装置としては流動床型反応槽が適当である。この反応槽内のガス流動速度は3.0 cm/sec以上であることが好ましい。ガス流動速度がこれより低いと流動状態が不安定になり、シリカ微粒子が再凝集する場合があります、所期の高分散性が得られない。この傾向は高比表面積のシリカ粉末を使用する場合に顕著に表れる。ガス流動速度は3.5 m/sec以上がさらに好ましい。

【0014】

疎水化剤の有機珪素化合物は加熱してガス化し、ガス状態でキャリアーの不活性ガスと共に原料シリカと混合される。キャリアーの不活性ガスはコストの面で窒素ガスが適当である。この混合の際、ガス化した疎水化剤はインジェクターなどによって流動層内に導入すると良い。このガス速度は不活性ガスの圧力と量、およびインジェクター内の射出ノズルの径などに応じて調整される。これらのパラメータを調整して疎水化剤のガス速度をコントロールする。ガス速度は5.0 cm/sec以上が好ましい。この高いガス速度でガス状の疎水化剤を導入することによって、シリカ粉末の凝集をほぐすことができる。疎水化剤を導入するガス速度がこれより低いと、シリカ粉末の凝集をほぐすことが困難であり、疎水性シリカ粉末の分散性が低下する。また、シリカ粉末の凝集をさらにほぐして分散状態を向上させるには、シリカ粉末と有機珪素化合物の疎水化剤とを混合した後に粉碎機に導入しても良い。粉碎機としては気流粉碎機（ジェットミル）や高速回転式粉碎機などを用いることができる。

【0015】

疎水化処理の反応温度は450℃～600℃が適当であり、さらに430～550℃が好ましい。反応温度がこれより低いと反応率が低下する。また反応温度がこれより高いとシリカ粉末表面の有機基が分解する。なお、酸素濃度が低いほうがコスト面で有利である。不活性ガスを多量に吹き込むことによって必然的に流動槽内の酸素濃度は低くなる。

【0016】

以上のように製造条件を調整することによって、BET比表面積が200m²/g以上の微細なシリカ粉末について、疎水化度50%以上、摩擦帯電量が-500μC/gより大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であり、5%アルコール分散液の透過率が40%以上である高分散性疎水性シリカ微粉末を得ることができる。

【0017】

本発明の疎水性シリカ微粉末は、疎水化度50%以上の高い疎水性を有しながら、粉体表面の有機基の分解率が15%以下に抑制されているので、摩擦帯電量が-500μC/gより大きい高い摩擦帯電量を得ることができる。また、シリカ微粉末が着色せず、これをシリコン樹脂やアクリル樹脂などに添加したときに外観を損ねることがない。さらに、本発明の疎水性シリカ微粉末は分散性に優れており、5%アルコール液に本発明のシリカ微粉末を分散させた液について、40%以上の透過率を得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に示す。なお、シリカ粉末表面の有機基分解率、アルコール分散液の透過率は次のようにして測定した。

〔有機基分解率〕：疎水化処理シリカ微粉末をエチルシリケート中で水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムの存在下で、表面の有機基をアルカリで加熱分解する。分解された有機基はエチルシリケートと反応して対応するエトキシシランになる。具体的にはジメチルジエトキシシランおよびメチルトリエトキシシランになる。この生成物をガスクロマトグラフィーにより定量分析することによって各種エトキシシランの比率を測定し、これに基づいてシリカ粉末表面の有機基

分解率を求める。

〔アルコール分散液の透過率〕：シリカ粉末 5 g、イソプロピルアルコール 100 g を混合して湿潤した後、超音波分散機で 300 W、3 分間分散した後、石英セル(容量 1 cm)に入れて分光光度計により波長 700 nm の透過率を測定する。

【0019】

〔実施例 1〕

気相法で製造された比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、残存塩酸分が約 30 ppm の非晶質シリカ 2 kg/h と、ジメチルジクロロシラン 0.4 kg/h とを混合し、反応温度 480 °C で反応させて疎水性シリカ微粉末を調製した。反応は流動床型反応槽を用いて行った。ジメチルジクロロシラン(DDS)およびキャリアーの窒素ガスを吹き込み、ガス流速を 45 cm/sec、ガス流動速度を 3.9 cm/sec に調整した。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0020】

〔実施例 2〕

気相法で製造された比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、残存塩酸分が 50 ppm の非晶質シリカを使用し、ジメチルジクロロシランを 0.6 kg/h とした以外は実施例 1 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0021】

〔実施例 3〕

処理剤をオクタメチルテトラシクロシロキサン(D4)を用いた以外は実施例 1 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0022】

〔実施例 4〕

実施例 2 において、処理剤をオクタメチルテトラシクロシロキサン(D 4)を用いた以外は実施例 2 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0023】

〔比較例 1〕

実施例 2 において流動用の不活性ガス(窒素ガス)量を 1/10 に減らし、ガス流動速度を 1.6 cm/sec とした以外は実施例 1 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0024】

〔比較例 2〕

実施例 2 において、ジメチルジクロロシランのガス速度を 2.1 cm/sec に調整した以外は実施例 2 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0025】

〔比較例 3〕

実施例 2 において、残存塩酸分が 140 ppm のシリカ粉末を使用した以外は実施例 2 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

【0026】

〔比較例 4〕

実施例 3 において、流動用の不活性ガス(窒素ガス)量を 1/10 に減らし、ガス流動速度を 1.5 cm/sec とした以外は実施例 3 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と

共に表1に示した。

【0027】

表1に示すように、本発明の実施例1～4のシリカ微粉末は何れも疎水化度が56%以上でありながら、粉末表面の有機基分解率が6%以下、生成カーボン量が2%以下であって、摩擦帯電量が $-543\mu\text{C/g}$ より大きく、アルコール分散液の透過率が42%以上であり、この分散液の外観も良好である。一方、比較例1～4のシリカ微粉末は実施例に比べて粉末表面の有機基分解率が高く、摩擦帯電量およびアルコール分散液の透過率が低く、この分散液の外観も不良である。

【0028】

【発明の効果】

本発明の疎水性シリカ微粉末は高比表面積を有する微細な粉末でありながら、粉末表面の有機基分解率が低く、分散性に優れた疎水性シリカ微粉末である。従って、本発明の高分散性疎水性シリカ微粉末は、接着剤や塗料などの粘度調整用充填剤、天然ゴムや合成ゴムおよびエンジニアプラスチックなどの補強性充填剤、樹脂フィルムのブロッキング防止用充填剤、電子写真用トナーや粉体塗料などの流動性改善剤として好適である。

【0029】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原料のシリカ粉末(m^2/g)	200	300	200	300	300	300	300	200
有機珪素化合物	DDS	DDS	D4	D4	DDS	DDS	DDS	D4
反応槽内ガス流動速度(cm/s)	3.9	3.9	3.7	3.8	1.6	3.9	3.9	1.5
ガス速度(cm/s)	8.5	9.5	8.5	9.5	9.5	4.2	9.5	8.5
残存塩酸量(ppm)	30	50	30	50	40	50	140	30
処理後の比表面積(m^2/g)	172	242	165	237	229	232	267	172
表面有機基分解率(%)	4	5	5	6	16	5	3	18
処理シリカカーボン量(%)	1.4	1.9	1.4	2	2	2	1.7	1.5
疎水化度(%)	58	56	58	58	59	57	47	58
摩擦帯電量($\mu\text{C/g}$)	-543	-624	-558	-606	-490	-422	-341	-488
アルコール分散液透過率(%)	46	55	42	53	39	34	59	30
分散液外観	良	良	良	良	悪	悪	良	悪

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高比表面積を有する微細シリカ粉末であって分散性に優れた疎水性シリカ微粉末を提供する。

【手段】 疎水化度が50%以上、摩擦帯電量が $-500\mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であって、アルコール分散液の透過率が40%以上である、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の微細な高分散性疎水性シリカ微粉末であり、高比表面積を有する微細な粉末でありながら、粉末表面の有機基分解率が低く、分散性に優れ、従って、接着剤や塗料などの粘度調整用充填剤、天然ゴムや合成ゴムおよびエンジニアプラスチックなどの補強性充填剤、樹脂フィルムのプロッキング防止用充填剤、電子写真用トナーや粉体塗料などの流動性改善剤として好適である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 9 8 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 1 8 7 4 0]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 8 月 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 3 番 1 号

氏 名

日本アエロジル株式会社